

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.63 + 549.6

Посвящается памяти Н.В. Белова

ТРУБЧАТЫЕ ФРАГМЕНТЫ В СТРУКТУРАХ ПРИРОДНЫХ
И СИНТЕТИЧЕСКИХ СИЛИКАТОВ

© 2011 г. И. В. Рождественская,¹ С. В. Кривовичев^{1, 2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: ivrozhdestvenska@mail.ru

² Отдел исследования микро- и нанопористых структур КНЦ РАН, Анатимы

E-mail: skrivovi@mail.ru

Поступила в редакцию 16.02.2011 г.

Представлены описание и систематика трубчатых фрагментов в структурах природных и синтетических силикатов с использованием теории графов и разворота топологии трубки на плоскость. Рассмотрены восемь типов трубчатых фрагментов: семь кремнекислородных и один смешанный титаносиликатный; проанализированы их топологические и геометрические характеристики. Показано, что, как правило, присутствие крупных полостей внутри трубок связано с их заселенностью крупными низковалентными катионами (K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.) и молекулами воды. Подавляющее большинство минералов, содержащих трубчатые силикатные фрагменты, найдены в гидротермальных жилах щелочных массивов России и зарубежных стран.

ВВЕДЕНИЕ

Первоначально опубликованный в 1969 г. 128-й “Очерк по структурной минералогии” Н.В. Белова [1] и впоследствии воспроизведенный в “белой” книге [2] был посвящен трубчатым кремнекислородным радикалам – одномерным силикатным анионам, имеющим форму трубки и обладающим внутренними “каналами-стволами”. С тех пор выделение трубчатых цепочек в качестве отдельной рубрики в классификации силикатов прочно вошло в отечественную структурную минералогия и неорганическую кристаллохимию [3, 4]. Существование трубчатых кремнекислородных радикалов также кратко упоминается и в монографии Ф. Либау [5].

Особый интерес к трубчатым молекулярным структурам связан с недавним развитием нанонауки и нанотехнологий, которым прочат статус технологической революции. Несмотря на то что значительная часть исследований в области наноматериалов относится к синтезу и исследованию углеродных нанотрубок, в настоящее время синтезированы и исследованы различные типы и структуры неуглеродных нанотрубок. Примером могут служить нанотрубки, основанные на карбонитридах $B_xC_yN_z$, нитриде бора BN, сульфидах WS_2 , MoS_2 , селенидах $NbSe_2$, галидах $NiCl_2$, оксидах переходных металлов TiO_2 , MoO_3 , V_2O_5 [6]. Как оказалось, нанотрубки и наноразмерные трубчатые структуры природного происхождения

находились в поле зрения минералогов уже давно [7]. Например, электронно-микроскопические изображения хризотил-асбестовых нанотрубок и наносвитков были получены еще в 1969 г. [8]. В настоящее время синтезированы нанотрубки на основе SiO_2 , которые могут иметь потенциальное применение в качестве наноразмерных реакторов [9]. Большое число работ посвящено моделированию структуры кремнекислородных наноструктур, основанном на топологической аналогии между структурой углеродных и силикатных комплексов [10]. Несмотря на то что многие материалы, содержащие нанотрубки на основе SiO_2 , являются аморфными, природа дает немало примеров трубчатых фрагментов в минералах, имеющих кристаллическое строение. Целью настоящей работы является развитие 128-го очерка по структурной минералогии на основе современных данных по структуре и топологии трубчатых кремнекислородных радикалов в природных и синтетических соединениях.

ПРИНЦИПЫ ОПИСАНИЯ
И СИСТЕМАТИКИ ТРУБЧАТЫХ
ФРАГМЕНТОВ

В настоящее время в литературе нет общепринятого способа описания трубчатых кремнекислородных структур. Ф. Либау [5] вслед за Н.В. Беловым [1, 2] описывает трубчатые силикатные цепочки как построенные путем конденсации кремнекислородных колец, плоскости которых

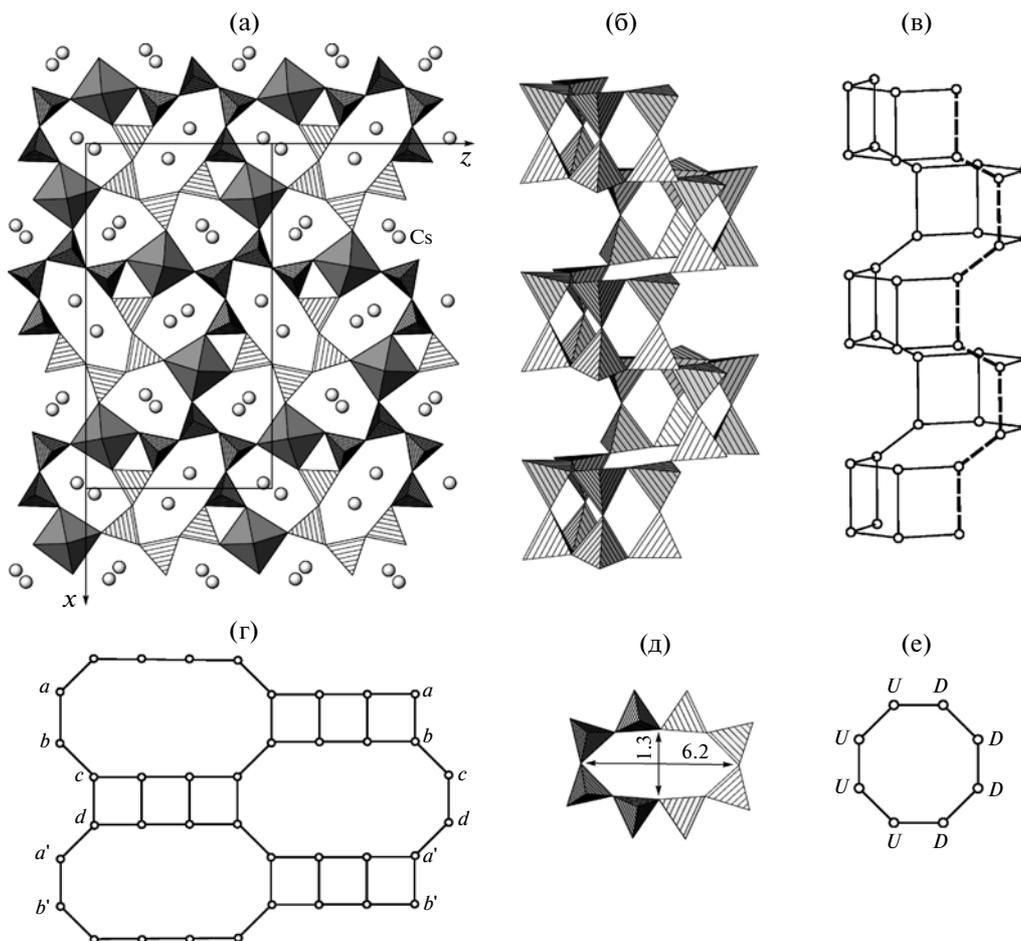


Рис. 1. Кристаллическая структура $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$ в проекции на плоскость (010) (а), трубчатый кремнекислородный фрагмент в полиэдрическом (б) и графическом (в) представлениях; граф ленты-прототипа (г); сечение трубки (д) и граф 8-членного кольца с символами ориентации тетраэдров относительно плоскости кольца (е).

ориентированы непараллельно протяжению трубки. При этом важным оказывается анализ сечения трубки (так, выделяются трубки с шести- и восьмиугольными сечениями [3]). Другой принцип описания трубчатых неорганических цепочек, навеянный описанием углеродных нанотрубок как производных от графеновых слоев [6], был предложен в [11] и опробован на уранил-селенатных нанотрубуленах [12–14]. В рамках этого подхода трубка рассматривается как производная от плоского слоя с аналогичной локальной топологией химических связей. При этом трубка должна быть получена путем вырезания в слое бесконечной ленты и склеивания ее противоположных краев. Этот способ оказался весьма эффективным для анализа конструкции углеродных нанотрубок как полученных склеиванием лент, вырезанных из графенового слоя. В качестве примера на рис. 1а показана кристаллическая структура $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$ [15], содержащая трубчатый кремнекислородный фрагмент $[Si_4O_{10}]^{4-}$ (рис. 1б). Для описания топологии объединения кремнекислородных тетраэдров в трубке удобно исполь-

зовать представление полиэдрических комплексов при помощи теории графов, с большим успехом применяемое для описания микropористых тетраэдрических каркасов в цеолитах [5, 16]. При этом каждый тетраэдр символизируется узлом графа, а наличие ребра между двумя узлами указывает на то, что символизируемые ими тетраэдры (SiO_4) имеют общие атомы кислорода. Граф трубчатой цепочки, изображенной на рис. 1б, показан на рис. 1в. Разрезав граф вдоль штриховой линии так, чтобы вершины и ребра по линии разреза как бы разрезались пополам, можно получить одномерную ленту, разворот которой на плоскость показан на рис. 1г. Нетрудно видеть, что лента и производная от нее трубка построены из 4- и 12-членных колец. Чтобы получить из ленты трубку, необходимо свернуть ее вдоль протяжения и совместить соответствующие крайние точки: **a–a**, **b–b**, **c–c**, **d–d**, **a'–a'** (точки со штрихом обозначают точки, трансляционно эквивалентные аналогичным по наименованию точкам без штриха (например, точка **a'** трансляционно эквивалентна точке **a**).

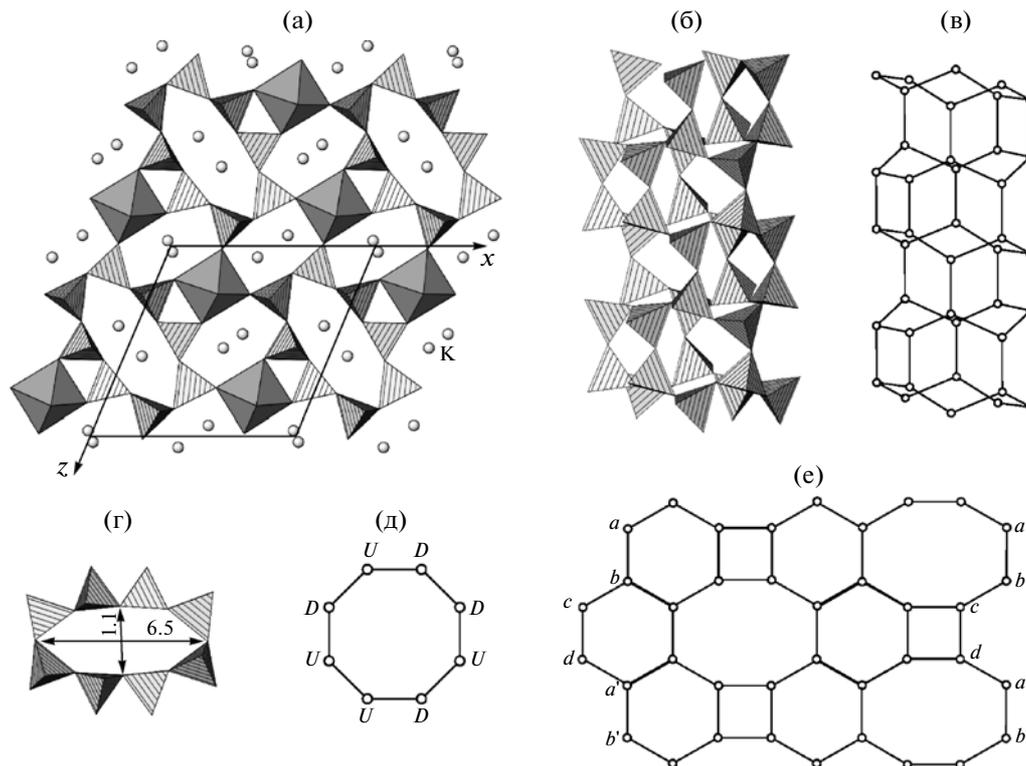


Рис. 2. Кристаллическая структура $K_2Lu(OH)[Si_4O_{10}]$ в проекции на плоскость (010) (а), трубчатый кремнекислородный фрагмент в полиэдрическом (б) и графическом (в) представлениях; сечение трубки (г) и граф 8-членного кольца с символами ориентации тетраэдров относительно плоскости кольца (д); граф ленты-прототипа (е).

Следуя способу описания трубчатого радикала как построенного конденсацией кремнекислородных колец, цепочку на рис. 1б можно рассмотреть как производную от плоского 8-членного кольца (рис. 1д), в котором тетраэдры ориентированы в разные стороны по отношению к плоскости кольца. Используя общепринятую номенклатуру [5], ориентации тетраэдров вверх и вниз можно обозначить символами **U** (*up*) и **D** (*down*) соответственно. Тогда 8-членное кольцо на рис. 1д будет описываться циклической последовательностью символов **UUUDDDD** (рис. 1е).

Существенным является указание на свободный диаметр внутренней полости (канала) трубчатого фрагмента, что имеет непосредственное физическое значение. В согласии с оценками каналов в цеолитах и других микропористых структурах [16] свободные диаметры окон и каналов оценивались как расстояния между атомами кислорода в кольце минус 2.7 \AA (в предположении, что ионный радиус кислорода равен 1.35 \AA). Так, внутренние каналы в трубке в структуре $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$ имеют эллиптическое сечение со свободными диаметрами $1.3 \times 6.2 \text{ \AA}^2$.

Основываясь на описанных выше принципах систематики и описания трубчатых фрагментов, в дальнейшем рассматриваются структуры минералов и соединений с трубками, имеющими восьми-,

шести- и четырехугольные сечения, структуры с разнородными трубками (чароит) и структуры с гетерополиэдрическими трубчатыми радикалами (юкспорит). Химическая и кристаллографическая информация (состав, параметры элементарных ячеек, направление протяженности трубок) для рассмотренных структур приведена в таблице.

СТРУКТУРЫ С ТРУБЧАТЫМИ ФРАГМЕНТАМИ С ВОСЬМИУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ

К этой группе структур относятся $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$, соединения изоструктурные $K_2Lu(OH)[Si_4O_{10}]$ и минералы группы мизерита.

В структуре $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$, описанной выше в качестве примера (рис. 1а), трубчатые кремнекислородные фрагменты соединяются друг с другом посредством октаэдров $[YO_4F_2]$, которые связываются через анионы F^- в бесконечные цепочки, вытянутые вдоль оси *у* (т.е. параллельно протяженности силикатных трубок). Крупные катионы Cs^+ расположены как внутри трубок, так и в пространстве между трубками и октаэдрическими цепочками.

На рис. 2а показана кристаллическая структура $K_2Lu(OH)[Si_4O_{10}]$ [18], в которой трубчатые фрагменты $[Si_4O_{10}]^{4-}$ также имеют восьмиуголь-

Кристаллографические параметры кристаллических структур природных и синтетических силикатов с трубчатыми фрагментами

Минерал	Химическая формула	Пространственная группа	$a, \text{Å}, \alpha$, град	$b, \text{Å}, \beta$, град	$c, \text{Å}, \gamma$, град	Протяжение	Литература
Структуры с восьмиугольным сечением трубок							
	$\text{Cs}_2\text{YF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$R\bar{3}m$	22.3975/90	8.8452/90	11.9861/90	[010]	16
	$\text{K}_2\text{Cu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P2_1/m$	11.285/90	8.244/110.94	11.065/90	[010]	17
	$\text{K}_2\text{Lu}(\text{OH})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^*$	$P2_1/m$	11.745/90	8.500/112.60	11.643/90	[010]	18
	$\text{K}_2\text{In}(\text{OH})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P2_1/m$	11.410/90	8.373/112.20	11.611/90	[010]	19
Франкаменит	$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH})\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P1$	10.094/90.0	12.692/111.02	7.240/110.20	[001]	20
Канасит	$\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}](\text{OH}, \text{O})_{2.5}\text{F}_{1.5}$	Cm	18.836/90	7.244/111.76	12.636/90	[010]	21
Мизерит	$\text{K}_3\text{Ca}_{10}(\text{Ca}, \text{M}^{3+})_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}][\text{Si}_2\text{O}_7]_2(\text{O}, \text{F}, \text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}^{3+} - \text{Y}, \text{RE}, \text{Fe}$	$P\bar{1}$	10.120/96.62	16.077/111.15	7.378/76.33	[001]	22
Структуры с шестиугольным сечением трубок							
Агреллит	$\text{Na}_2(\text{Ca}, \text{Sr})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}]\text{F}_2$	$P\bar{1}$	7.788/90.17	18.941/116.78	6.995/94.16	[001]	23
Фенаксит	$\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P\bar{1}$	8.142/100.21	9.954/114.13	6.983/105.87	[001]	24
Литидионит	$\text{KNaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P\bar{1}$	6.970/105.56	8.011/99.53	9.790/114.16	[100]	25
Манаксит	$\text{KNaMn}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P\bar{1}$	6.977/105.78	8.178/99.74	9.966/114.44	[100]	26
	$\text{KNaFe}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$P\bar{1}$	6.974/105.78	8.133/100.06	9.930/114.26	[100]	25
Структуры с четырехугольным сечением трубок							
Нарсарсукиит	$\text{Na}_2\text{TiO}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$I4/m$	10.727/90	10.727/90	7.948/90	[001]	27
	$\text{K}_2\text{SeF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	$I4/m$	11.207/90	11.207/90	8.166/90	[001]	28
	$\text{Pb}_6\text{O}[(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{O}_{20}]$	$I4/mmm$	11.716/90	11.716/90	8.044/90	[001]	29
Структуры с разнородными трубчатыми фрагментами							
Чароит	$(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn})_{15-16}(\text{Ca}, \text{Na})_{32}[\text{Si}_6\text{O}_{11}(\text{O}, \text{OH})_6]_2$ $[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_{12}]_2[\text{Si}_{17}\text{O}_{25}(\text{O}, \text{OH})_{18}]_2(\text{OH}, \text{F})_{4.0} \cdot 3.18\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	31.96/90	19.64/90.0	7.09/90	[001]	30
Структуры с гетерополиэдрическими трубчатыми фрагментами							
Юкспорит	$(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{K}_2(\text{Ca}, \text{Na})_{14}(\text{Mn}, \text{Fe})\{(\text{Ti}, \text{Nb})_4(\text{O}, \text{OH})_4\}[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2$ $[\text{Si}_2\text{O}_7]_3(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_n$	$P2_1/m$	7.126/90	24.913/101.89	17.075/90	[100]	31

* Оригинальная установка трансформирована в стандартную кристаллографическую установку с углом моноклинности β .

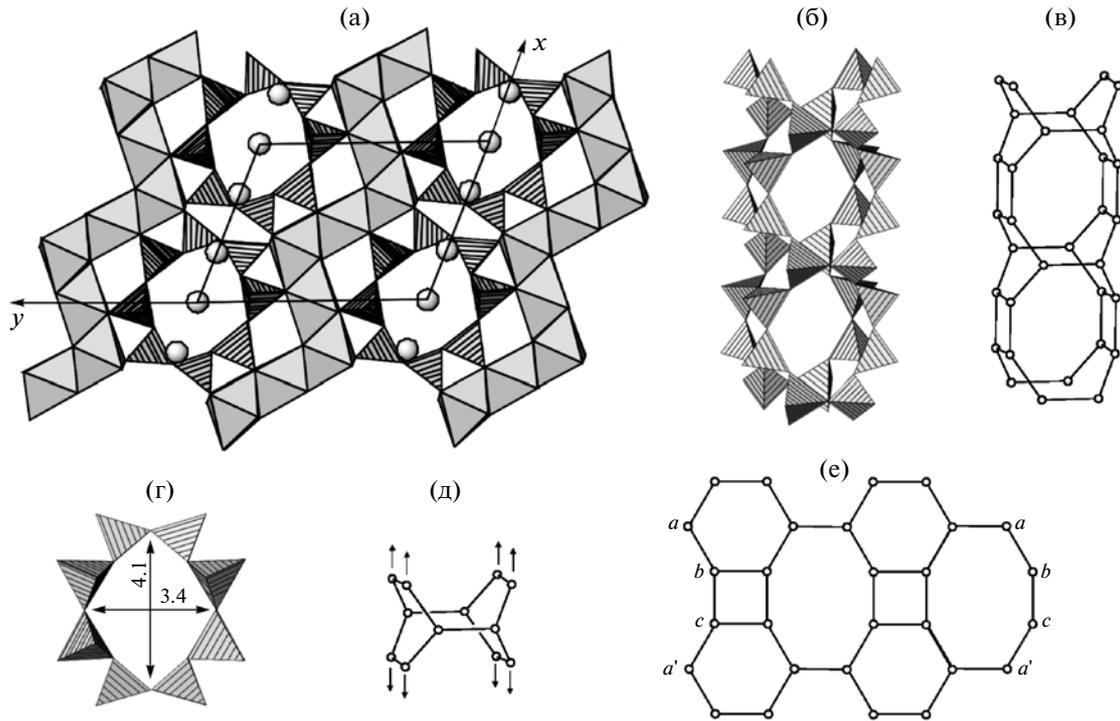


Рис. 3. Кристаллическая структура мизерита в проекции на плоскость (001) (а), трубчатый кремнекислородный фрагмент в полиэдрическом (б) и графическом (в) представлениях; сечение трубки (г) и граф двоянного 8-членного кольца с символами ориентации тетраэдров относительно плоскости кольца (д); граф ленты-прототипа (е).

ное сечение. В отличие от структуры $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$ трубки имеют другую топологию, что отчетливо видно на рис. 2б и 2в. Подобно трубкам в структуре $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$, трубки в структурах $K_2Lu(OH)[Si_4O_{10}]$ и изоструктурных соединениях (таблица) могут быть представлены, как образованные конденсацией 8-членных колец (рис. 2г), но с последовательностью ориентации вершин **UDDUUDUUD** (рис. 2д), что является основным фактором топологического отличия трубок этого типа. Топология одномерной ленты-прототипа трубчатого фрагмента (рис. 2е) отличается присутствием 4-, 6- и 8-членных колец. Так же, как и в структуре $Cs_2YF[Si_4O_{10}]$, трубчатые силикатные фрагменты в структуре $K_2Lu(OH)[Si_4O_{10}]$ связаны в трехмерный каркас цепочками, образованными объединением октаэдров $[LuO_4(OH)_2]$ через гидроксильные *транс*-вершины. Катионы K^+ находятся как внутри трубок, так и в пространстве между ними (рис. 2а).

Франкаменит [20], канасит [21, 32, 33] и мизерит [22, 34] относятся к щелочным кальциевым силикатам с трубчатыми фрагментами. Франкаменит (названный в честь петербургского коллеги Н.В. Белова – В.А. Франк-Каменецкого) и канасит имеют топологически одинаковую структуру и различаются составом анионных позиций и распределением катионов по октаэдрическим

позициям. Все три минерала имеют в своей структуре одинаковые трубчатые фрагменты. Их кристаллические структуры могут быть представлены как состоящие из непрерывных зигзагообразных стенок-слоев, образованных Ca/Na -полиэдрами. Между стенками-слоями располагаются трубчатые кремнекислородные радикалы $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ (рис. 3а). Соседние трубчатые радикалы сдвинуты друг относительно друга на $1/2$ трансляции вдоль оси z .

Октаэдрические стенки-слои франкаменита и канасита образованы четырьмя колонками октаэдров, которые делят общие ребра. В структуре мизерита октаэдрические стенки имеют удвоенную толщину по сравнению со стенками в структурах франкаменита и канасита. Они образованы двумя зигзагообразными слоями реберноподеленных октаэдров и семивершинников. Между этими слоями располагаются изолированные диортогруппы $[Si_2O_7]^{6-}$, чередующиеся с пустотами вдоль оси z .

Трубчатый трехзвенный четырехрядный радикал $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ (рис. 3б, 3в) образован четырьмя трехзвенными однорядными цепочками, аналогичными цепочке в структуре пектолита, и имеет свободный канал с восьмиугольным сечением вдоль оси цепочек (рис. 3г). Этот трубчатый четырехрядный радикал имеет по два окна в форме 8-,

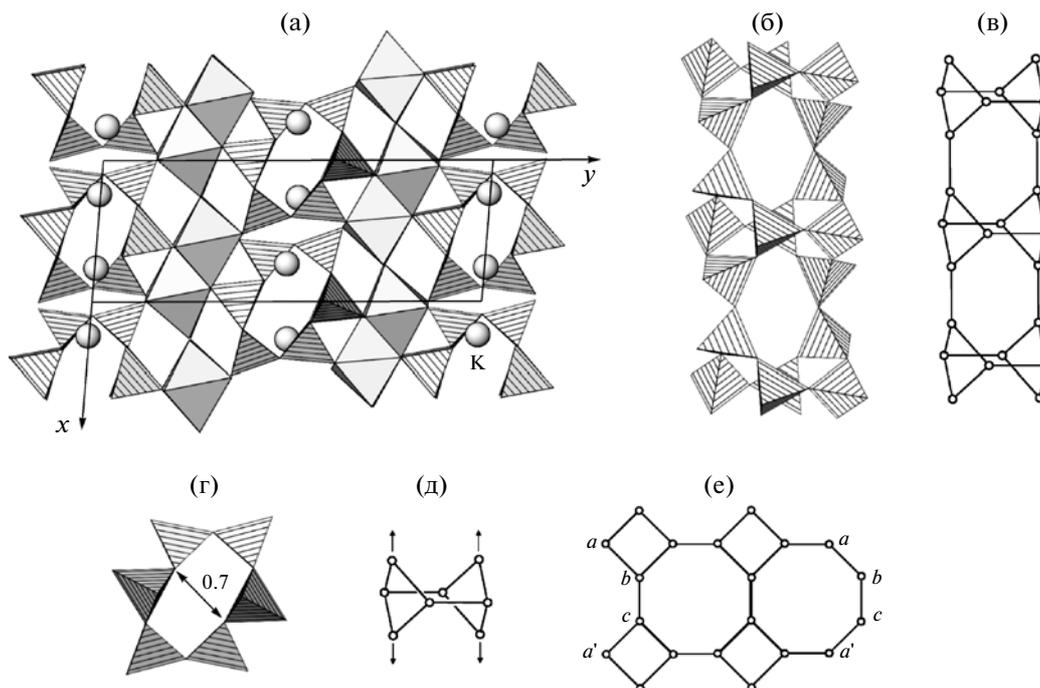


Рис. 4. Кристаллическая структура агреллита в проекции на плоскость (100) (а), трубчатый кремнекислородный фрагмент в полиэдрическом (б) и графическом (в) представлениях; сечение трубки (г) и граф сдвоенного 8-членного кольца с символами ориентации тетраэдров относительно плоскости кольца (д); граф ленты-прототипа (е).

6- и 4-членных колец (рис. 3в, 3е). В 8-членных окнах трубчатого радикала располагаются ионы K^+ . Другие ионы K^+ и молекулы H_2O занимают позиции на оси трубчатого радикала на расстоянии $1/2$ трансляции вдоль оси z .

Примечательно, что радикал $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ (рис. 3б, 3в) не может быть представлен как образованный путем конденсации плоских кремнекислородных колец. Для его постройки необходимо использовать как бы раздвоенное кольцо, граф которого показан на рис. 3д (стрелки указывают направление полимеризации). Ф. Либау [5] называет этот комплекс циклически разветвленным 8-членным кольцом.

СТРУКТУРЫ С ТРУБЧАТЫМИ ФРАГМЕНТАМИ С ШЕСТИУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ

К этой группе структур относятся агреллит [23, 35], литидионит [25, 36], фенаксит [24, 37] и изоструктурные им синтетические соединения (таблица). Кристаллические структуры этих силикатов могут быть представлены как состоящие из непрерывных стенок-слоев, образованных октаэдрами и семивершинниками, которые делят общие ребра (рис. 4а). Эти полиэдры занимают крупные атомы Ca, Ti, Fe, Sr, TR. Между стенками-слоями располагаются трубчатые кремнекислородные радикалы $[Si_8O_{20}]^{8-}$ (рис. 4б, 4в).

Трубчатый трехзвенный двухрядный радикал $[Si_8O_{20}]^{8-}$ образован двумя циклически разветвленными трехзвенными однорядными цепочками и имеет свободный канал вдоль оси цепочек (рис. 4г). Этот трубчатый двухрядный радикал имеет по два окна в форме 8- и 4-членных колец (рис. 4е). В восьмичленных окнах трубчатого радикала располагаются ионы Na^+ . Отметим, что свободный диаметр каналов достаточно мал и составляет всего 0.7 Å. Как и для трубок в структурах минералов группы мизерита, агреллитовые трубки могут быть представлены как образованные полимеризацией сдвоенных 6-членных колец, топология которых показана на рис. 4д.

СТРУКТУРЫ С ТРУБЧАТЫМИ ФРАГМЕНТАМИ С ЧЕТЫРЕХУГОЛЬНЫМ СЕЧЕНИЕМ

Эту группу структур составляют нарсарсуцит и близкие к нему по строению соединения (таблица). Наличие трубчатых кремнекислородных радикалов в нарсарсуците было отмечено Н.В. Беловым [1, 2]. Структура этого минерала образована цепочками из октаэдров TiO_6 , соединенными через *транс*-вершины, и силикатными трубками $[Si_4O_{10}]^{4-}$, вытянутыми параллельно друг другу вдоль оси z (рис. 5а). Трубчатый фрагмент (рис. 5б, 5в) образован конденсацией 4-членных колец (рис. 5г) с конфигурацией **UDUD** (рис. 5д). Лента-прототип силикатной трубки представляет собой цепочку 6-членных колец и интересна тем,

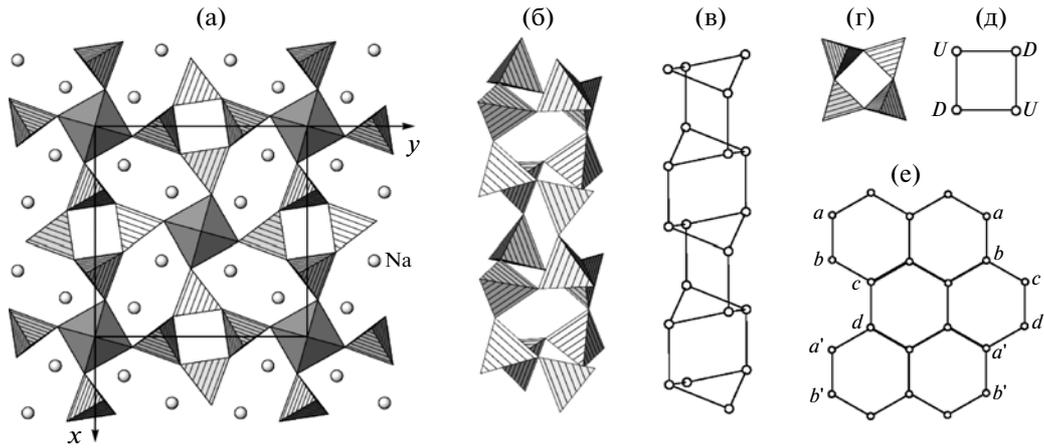


Рис. 5. Кристаллическая структура нарсарсукиита в проекции на плоскость (001) (а), трубчатый кремнекислородный фрагмент в полиэдрическом (б) и графическом (в) представлениях; сечение трубки (г) и граф сдвоенного 8-членного кольца с символами ориентации тетраэдров относительно плоскости кольца (д); граф ленты-прототипа (е).

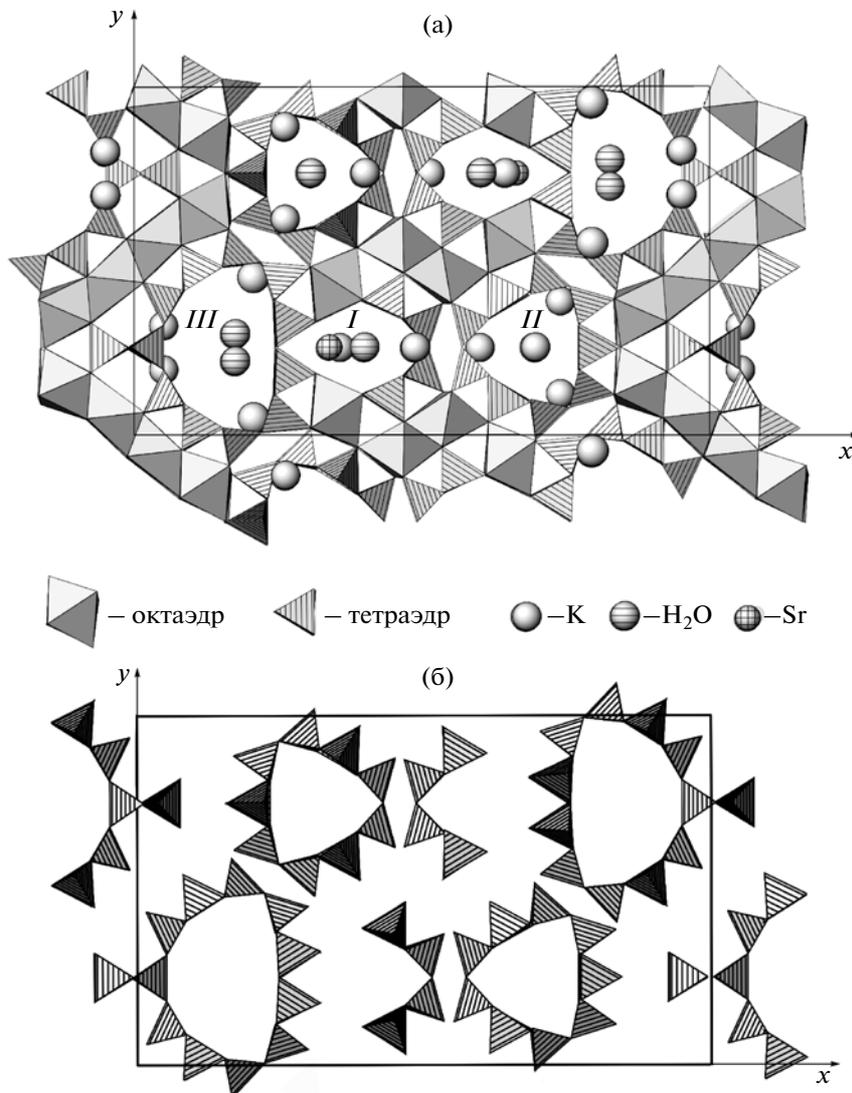


Рис. 6. Проекция структуры чароита на плоскость (001) (а) и взаимное расположение трех силикатных радикалов в проекции на плоскость (001) (б).

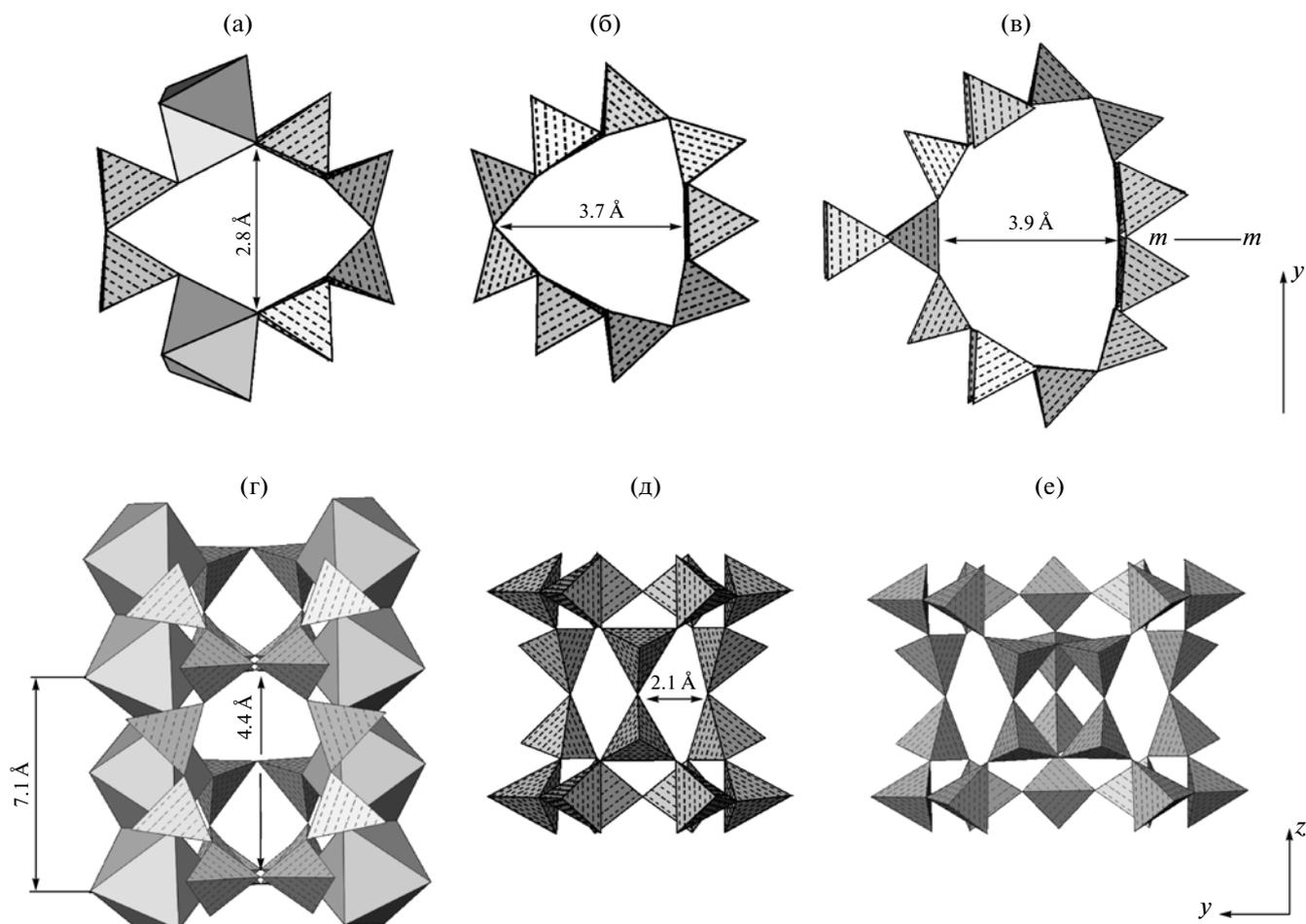


Рис. 7. Трубочатые фрагменты в структуре чароита в проекции на плоскость (001): а – трехзвенная двухрядная цепочка $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ с двумя колонками Са-октаэдров и тетраэдрами соседнего трубчатого радикала (I); б – трубчатый трехзвенный трехрядный радикал $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ (II); в – трубчатый гибридный трехзвенный четырехрядный радикал $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ (III); г, д, е – фрагменты (а, б, в) в проекции на плоскость (100). Для каждого фрагмента приведены наименьшие свободные диаметры каналов и окон.

что является топологическим аналогом двухрядной углеродной ленты, вырезанной из графенового слоя (рис. 5е).

СТРУКТУРЫ С РАЗНОРОДНЫМИ ТРУБЧАТЫМИ ФРАГМЕНТАМИ (ЧАРОИТ)

Структура чароита с кристаллохимической формулой $(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn})_{15-16}(\text{Ca}, \text{Na})_{32}[\text{Si}_6\text{O}_{11}(\text{O}, \text{OH})_6]_2[\text{Si}_{12}\text{O}_{18}(\text{O}, \text{OH})_{12}]_2[\text{Si}_{17}\text{O}_{25}(\text{O}, \text{OH})_{18}]_2(\text{OH}, \text{F})_{4.0} \cdot 3.18\text{H}_2\text{O}$ определена недавно при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и электронной дифракции [30]. Она может быть представлена как состоящая из трех различных силикатных радикалов: трехзвенного двухрядного радикала $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$, трубчатого циклически разветвленного трехзвенного трехрядного радикала $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ и трубчатого гибридного трехзвенного четырехрядного радикала $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ (рис. 6). Все радикалы вытянуты вдоль оси z, рассекаются плоскостью симметрии и свя-

заны апикальными кислородами с группами (Ca,Na)-октаэдров, колонки которых также параллельны оси z.

Колонки октаэдров, соединенные поделенными ребрами, образуют блоки шириной в четыре октаэдра. Два таких блока, связанных апикальными кислородами, образуют непрерывную зигзагообразную стенку, параллельную плоскости (100) (рис. 6а). Кроме того, сдвоенная колонка и две единичные колонки, соединенные апикальными кислородами, образуют изолированные блоки шириной в четыре октаэдра. Октаэдрически координированные позиции в чароите заселены преимущественно Са. Лишь две позиции из восьми имеют смешанную Са/Na заселенность.

Трехзвенный двухрядный радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]^{10-}$ (I) аналогичен тому, который был найден в структуре ксонотлита [38]. Этот радикал образует в структуре чароита трубчатый фрагмент вместе с двумя колонками Са-октаэдров и четырьмя тетраэдрами соседнего трубчатого радикала (рис. 7а,

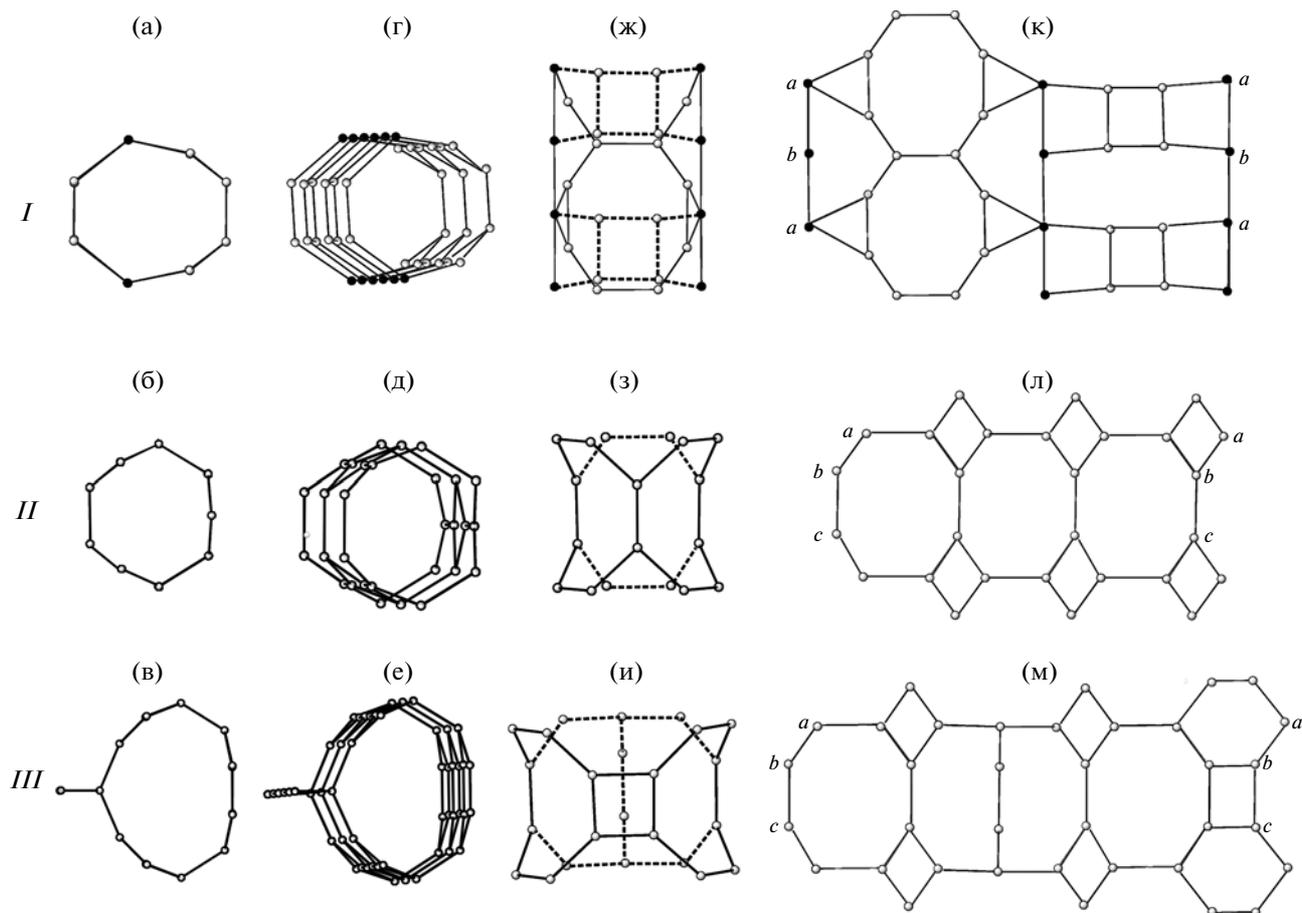


Рис. 8. Представление топологии трубчатых фрагментов в структуре чароита в виде графов (черные кружки — октаэдры, белые — тетраэдры): а, б, в — проекция на плоскость (001) трубчатых фрагментов I, II и III соответственно; г, д, е — трехмерное изображение фрагментов при небольшом развороте вокруг оси $у$; ж, з, и — проекция на плоскость (100), для наглядности фрагмент немного повернут вокруг оси $у$; к, л, м — развернутые изображения трубчатых фрагментов I, II и III.

7г). Трехзвенный двухрядный радикал образует окно в форме восьмичленного кольца из тетраэдров параллельно плоскости (100).

Трубчатый трехзвенный трехрядный радикал $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ (II) образован тремя циклически разветвленными трехзвенными однорядными цепочками, связанными локальной осью симметрии третьего порядка (рис. 7б, 7д). Стенка этого радикала имеет три симметрично связанных 8-членных кольца.

Трубчатый гибридный трехзвенный четырехрядный радикал $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ (III) образован двумя циклически разветвленными трехзвенными однорядными цепочками, трехзвенной однорядной цепочкой и трехзвенной двухрядной цепочкой. Трехзвенная однорядная цепочка аналогична цепочке в структуре пектолита, а трехзвенная двухрядная цепочка подобна найденной в структуре окенита [39]. Один из тетраэдров этого большого трубчатого радикала связан всеми четырьмя вершинами с другими тетраэдрами. Такая координа-

ция тетраэдра более типична для каркасных структур (рис. 7в, 7е). Этот трубчатый радикал имеет четыре 8-членных кольца. Горизонтальные Si_2O_7 группы каждого радикала соединяют отдельные группы Ca-октаэдров таким образом, что апикальные кислороды Si_2O_7 групп соседних радикалов присоединяются к различным вершинам вертикальных ребер октаэдров (рис. 6а). Следовательно, соседние радикалы оказываются сдвинутыми друг относительно друга на $1/2$ трансляции вдоль оси z .

Все трубчатые фрагменты в структуре чароита имеют окна из восьмичленных колец. Свободный диаметр окон вдоль оси z равен 4.4 \AA , а в направлении, перпендикулярном оси z , — между 2.0 и 3.5 \AA . Каналы в трубчатых фрагментах ориентированы вдоль оси z (рис. 7, 8). На рис. 7а видно, что в плоскости (001) трубчатый фрагмент I образован шестью тетраэдрами и двумя октаэдрами, в то время как два других трубчатых фрагмента (II и III) образованы девяти- и одиннадцатичленными

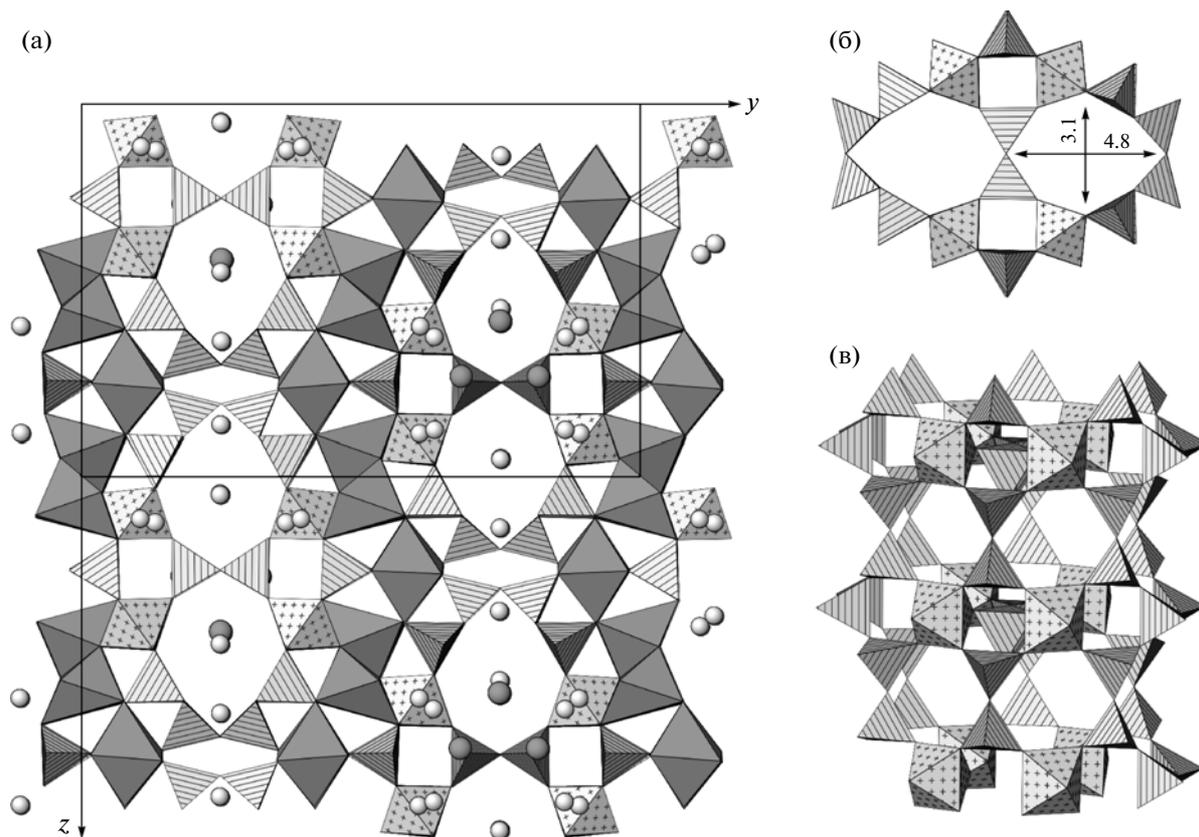


Рис. 9. Кристаллическая структура юкспорита в проекции на плоскость (100) (а), сечение трубчатого титаносиликатного фрагмента (б) и полиэдрическое представление фрагмента вдоль удлинения (в).

кольцами тетраэдров (рис. 7б, 7в) соответственно. На рис. 7а–7в показаны наименьшие свободные диаметры каналов (эффективные размеры пор), на рис. 8 – представления трех различных трубчатых фрагментов в виде графов (обозначенных выше как I, II и III); на рис 8а–8в – [001] проекции; на рис. 8г–8е – 3D-изображения слегка наклоненные от [001] проекции поворотом вокруг оси *y*; на рис. 8ж–8и – [100] проекции и на рис. 8к–8м – ленты развернутых трубчатых фрагментов соответственно. Все три трубчатых фрагмента ахиральны, так как они расположены на плоскости симметрии (рис. 6). Канал большого трубчатого фрагмента $[\text{Si}_{17}\text{O}_{43}]^{18-}$ имеет внутреннюю полость с наибольшими размерами свободных диаметров 6.9 и 6.5 Å. Полость ограничена четырьмя 8-членными окнами, два из которых имеют размеры $2.2 \times 4.4 \text{ \AA}^2$, а два других – $3.5 \times 4.4 \text{ \AA}^2$.

Атомы калия располагаются внутри трубчатых фрагментов. Часть атомов калия и молекулы H_2O локализируются на оси трубчатого фрагмента II на расстоянии 1/2 трансляции вдоль оси *z*. Полость внутри большого трубчатого фрагмента III почти пуста. Заселенность трубчатого фрагмента I наиболее высокая: здесь локализованы примесные катионы Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , K^+ и молекулы H_2O .

СТРУКТУРЫ С ГЕТЕРОПОЛИЭДРИЧЕСКИМИ ТРУБЧАТЫМИ ФРАГМЕНТАМИ (ЮКСПОРИТ)

Кристаллическая структура юкспорита $(\text{Sr,Ba})_2\text{K}_2(\text{Ca,Na})_{14}(\square,\text{Mn,Fe})\{(\text{Ti,Nb})_4(\text{O,OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\}(\text{H}_2\text{O,OH})_n$ – редкого минерала из щелочных комплексов Хибинского массива – была решена при помощи синхротронного излучения [31]. Основу структуры составляют смешанные титаносиликатные радикалы $\{(\text{Ti,Nb})_4(\text{O,OH})_4[\text{Si}_6\text{O}_{17}]_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_3\}$, вытянутые вдоль оси *x* и имеющие форму двоянной трубки и эллиптическое сечение с внешними размерами $16 \times 19 \text{ \AA}^2$ (рис. 9). Эти размеры пока являются рекордными для трубчатых фрагментов в структурах минералов. Сама трубка с внутренним свободным диаметром $3.1 \times 4.8 \text{ \AA}^2$ образована полимеризацией тетраэдров SiO_4 и октаэдров $\text{Ti}(\text{O,OH})_6$. Силикатные радикалы принадлежат к двум типам: ксонотлитовые цепочки $[\text{Si}_6\text{O}_{17}]$ и диортогруппы Si_2O_7 . Ксонотлитовые цепочки составляют стенки трубки, параллельные плоскости (001), тогда как стенки, параллельные плоскости (010), сформированы в результате объеди-

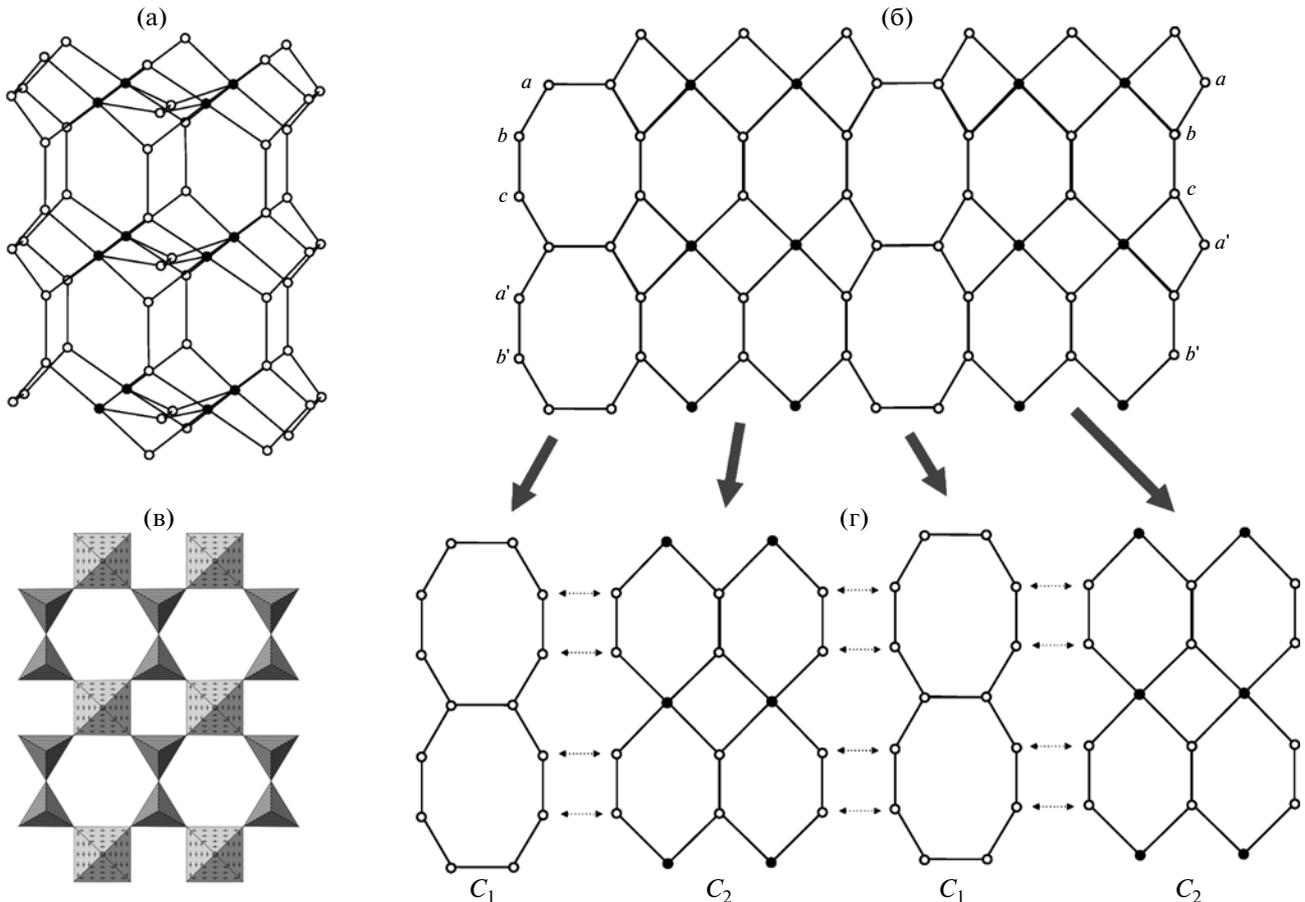


Рис. 10. Представление топологии трубчатого титаносиликатного фрагмента в юкспорите в виде графа (а) (черные кружки — октаэдры, белые — тетраэдры), разворот ленты прототипа (б) и ее модульное строение (г); титаносиликатный слой в лампрофиллите (в).

нения октаэдров $Ti(O,OH)_6$ и диортогрупп Si_2O_7 . Еще одна диортогруппа находится внутри трубки параллельно короткой оси эллиптического сечения, скрепляя противоположные титаносиликатные стенки.

Анализ топологии объединения координационных полиэдров в титаносиликатной трубке юкспорита при помощи графов представлен на рис. 10. При этом ввиду наличия двух типов координационных полиэдров — октаэдров и тетраэдров — они обозначаются черными и белыми узлами соответственно. Разворот трубчатого графа на плоскость (рис. 10б) позволяет описать полученную ленту как состоящую из двух модульных элементов: лент из связанных ребрами 8-членных колец и лент, составленных из двухцветных 6- и 4-членных колец (рис. 10г). Ленты первого типа, представляющие собой ксонотлитовые цепочки, присутствуют в силикатных трубках в структурах мизерита и чароита (трубки I), тогда как ленты второго типа представляют собой вырезки из титаносиликатных слоев в гетерофиллосиликатах [40, 41] (фрагмент подобного слоя, составленный из

полуоктаэдров TiO_5 и диортогрупп Si_2O_7 , из структуры лампрофиллита [42] показан на рис. 10в).

В структуре юкспорита трубчатые титаносиликатные фрагменты разделены изогнутыми стенками из координационных полиэдров CaO_n ($n = 6, 7$), ориентированными параллельно плоскости (010). Во внутренних полостях трубок находятся катионы K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ и молекулы воды.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлены описание и систематика трубчатых фрагментов в структурах природных и синтетических силикатов. Рассмотрены восемь типов трубчатых фрагментов: семь кремнекислородных и один смешанный титаносиликатный; проанализированы их топологические и геометрические характеристики. Следует отметить, что присутствие крупных полостей внутри трубок обычно связано с их заселенностью крупными низковалентными катионами (K^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.), а также молекулами воды. В структурах минералов связь между соседними трубчатыми фрагментами обычно обеспечивается наличием стенок из координационных по-

лиэдров двухвалентных катионов (Ca^{2+} , Mn^{2+} и др.) (мизерит, франкаменит, канасит, агреллит, манаксит, чароит, юкспорит), за исключением нарсарсукита, в котором сравнительно узкие трубчатые кремнекислородные радикалы связаны в трехмерный каркас цепочками из октаэдров TiO_6 . В синтетических соединениях силикатные трубки связываются между собой посредством цепочек из координационных полиэдров двух- или трехвалентных катионов (Cu^{2+} , Lu^{3+} , In^{3+} и т.п.). Интересно отметить, что подавляющее большинство минералов, содержащих трубчатые силикатные фрагменты, были найдены в гидротермальных жилах щелочных массивов (Хибинский, Ловозерский и Мурунский щелочные массивы, Россия; Дарай-Пиёз, Таджикистан; Монт Сант-Илер и Кипава Лэйк, Канада; Вильсон Спрингс, США и др.). По всей видимости, для получения синтетических аналогов этих минералов необходима имитация условий их образования в природе. Среди всех изученных на сегодняшний день структур с трубчатыми силикатными фрагментами чароит обладает наибольшей сложностью и изяществом. Нет сомнения, что Н.В. Белов посвятил бы этой структуре отдельный очерк по структурной минералогии.

Работа выполнена при поддержке тематического плана СПбГУ (шифр 3.0.91.2010) и ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (Госконтракт № 02.740.11.0326).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белов Н.В. // Минерал. сб. 1969. Т. 23. № 2. С. 115.
2. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 1976. 344 с.
3. Пущаровский Д.Ю. Структурная минералогия силикатов и их синтетических аналогов. М.: Недра, 1986. 160 с.
4. Бокий Г.Б. Систематика природных силикатов. Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1997. Т. 31. 192 с.
5. Лобау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988. 412 с.
6. Rao C.N.R., Govindaraj A. Nanotubes and Nanowires. Cambridge: RSC Publishing, 2005. 272 p.
7. Krivovichev S. // Minerals as Advanced Materials I. / Ed. Krivovichev S.V. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 179.
8. Yada K. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 704.
9. Ogihara H., Takenaka S., Yamanaka I. et al. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 996.
10. Bromley S.T. // Nano Lett. 2004. V. 4. P. 1427.
11. Krivovichev S. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 17.
12. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Tananaev I.G. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 1072.
13. Krivovichev S.V., Kahlenberg V., Kaindl R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1134.
14. Кривовичев С.В., Тананаев И.Г., Каленберг В. и др. // Радиохимия. 2005. Т. 47. С. 481.
15. Schäfer M.C., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. V. 633. S. 1018.
16. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.
17. Kawamura K., Iiyama J.T. // Bull. Mineral. 1981. V. 104. P. 387.
18. Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Кулиева Т.З. // Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 1204.
19. Hung L.-I., Wang S.-L., Kao H.-M., Liu K.-H. // Inorg. Chem. 2003. V. 42. P. 4057.
20. Rozhdestvenskaya I., Nikishova L., Lazebnik K. // Mineral. Mag. 1996. V. 60. P. 897.
21. Рождественская И.В., Никушова Л.В., Баннова И.И., Лазебник К.А. // Минерал. журн. 1988. Т. 10. № 4. С. 31.
22. Рождественская И.В., Евдокимов М.Д. // Докл. РАН. 2006. Т. 406. С. 236.
23. Рождественская И.В., Никушова Л.В. // Кристаллография. 1998. Т. 43. № 4. С. 637.
24. Рождественская И.В., Баннова И.И., Никушова Л.В., Соболева Т.В. // Докл. РАН. 2004. Т. 398. С. 524.
25. Brandao P., Rocha J., Reis M.S. et al. // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. P. 253.
26. Karimova O.V., Burns P.C. // Minerals as Advanced Materials I. / Ed. Krivovichev S.V. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008. P. 153.
27. Peacor D.R., Buerger M.J. // Am. Mineral. 1962. V. 47. P. 539.
28. Kolitsch U., Tillmanns E. // Eur. J. Mineral. 2004. V. 16. P. 143.
29. Суйдра О.И., Кривовичев С.В. // Физ. хим. стекла. 2009. Т. 35. С. 406.
30. Rozhdestvenskaya I., Mugnaioli E., Czank M. et al. // Mineral. Mag. 2010. V. 74. № 1. P. 159.
31. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. et al. // Am. Mineral. 2004. V. 89. P. 1561.
32. Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 672.
33. Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Хомяков А.П., Рождественская И.В. // Докл. РАН. 2003. Т. 391. С. 203.
34. Scott J.D. // Can. Mineral. 1976. V. 14. P. 515.
35. Winter J.K., Ghose S. // Am. Mineral. 1979. V. 64. P. 563.
36. Pozas J.M.M., Rossi G., Tazzoli V. // Am. Mineral. 1975. V. 60. P. 471.
37. Головачев В.П., Дроздов Ю.Н., Кузьмин Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. С. 818.
38. Kudoh Y., Takeuchi Y. // Mineral. J. 1979. V. 9. P. 349.
39. Merlino S. // Am. Mineral. 1983. V. 68. P. 614.
40. Ferraris G., Gula A. // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. P. 69.
41. Sokolova E.V. // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. С. 457.
42. Krivovichev S.V., Armbruster T., Yakovenchuk V.N. et al. // Eur. J. Mineral. 2003. V. 15. P. 711.